

Rec'd PCT/PTO

24 SEP 2004

日本国特許庁

PCT/JP 03703699

#2

10/508859

JAPAN PATENT OFFICE

25.04.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日

Date of Application:

2002年 4月 4日

出願番号

Application Number:

特願2002-102848

[ST.10/C]:

[JP2002-102848]

出願人

Applicant(s):

積水化学工業株式会社

REC'D 20 JUN 2003	
WIPO	PCT

PRIORITY

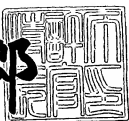
DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 6月 2日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3041426

BEST AVAILABLE COPY

【書類名】 特許願
 【整理番号】 02P00372
 【提出日】 平成14年 4月 4日
 【あて先】 特許庁長官殿
 【国際特許分類】 G02F 1/1339
 G09F 9/00

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府三島郡島本町百山2-1 積水化学工業株式会社
 内

【氏名】 大口 善之

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府三島郡島本町百山2-1 積水化学工業株式会社
 内

【氏名】 上田 倫久

【特許出願人】

【識別番号】 000002174

【氏名又は名称】 積水化学工業株式会社

【代表者】 大久保 尚武

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 005083

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 液晶表示装置の製造用スぺーサ分散液

【特許請求の範囲】

【請求項1】 インクジェット方式によってスぺーサを基板上の任意の位置に配置してなる液晶表示装置の製造用スぺーサ分散液であって、上記スぺーサ分散液を構成するスぺーサが、無機系微粒子もしくは有機系微粒子の表面に、親水性官能基及び／又は炭素数3～22のアルキル基を有するビニル系単量体をラジカル重合してなるビニル系熱可塑性樹脂がグラフト重合により結合してなり、且つ、水及び／又は親水性有機溶剤からなり、20℃における表面張力が25～45 mN/mである媒体中に単粒子状に分散していることを特徴とする液晶表示装置の製造用スぺーサ分散液。

【請求項2】 ビニル系熱可塑性樹脂を構成するビニル系単量体が、親水性官能基を有するビニル系単量体30～80重量％及び炭素数3～22のアルキル基を有するビニル系単量体20～60重量％を含有してなることを特徴とする請求項1に記載の液晶表示装置の製造用スぺーサ分散液。

【請求項3】 親水性官能基が、水酸基、カルボキシ基、スルホン基、ホスホン基、アミノ基、アミド基、エーテル基、チオール基及びチオエーテル基よりなる群から選択される少なくとも1種の官能基であることを特徴とする請求項1又は請求項2に記載の液晶表示装置の製造用スぺーサ分散液。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、インクジェット方式によってスぺーサを基板上の任意の位置に配置してなる液晶表示装置の製造用スぺーサ分散液に関する

【0002】

【従来の技術】

液晶表示装置は、現在、パソコン、携帯電子機器等に広く用いられている。図1は液晶表示装置の一例を示す断面図である。図1に示されるように、一般に液晶表示装置は、内側に透明電極3、配向膜8、カラーフィルタ4、ブラックマト

リクス 5 等が配置され、外側に偏光板 2 が配置された 2 枚の透明基板 1 が、これらの周囲に配設されたシール材 9 を介して対向配置され、形成された空隙に液晶 6 が封入された構成となされている。この液晶表示装置において、2 枚の透明基板 1 の間隔を規制し、適正な液晶層の厚み（セルギャップ）を維持する目的で使用されているのがスペーサ 7 である。

【0003】

従来の液晶表示装置の製造方法においては、画素電極が形成された基板上にスペーサをランダム且つ均一に散布するため、画素電極上即ち液晶表示装置の表示部にもスペーサが配置されてしまう。スペーサは一般的に合成樹脂やガラス等から形成されており、画素電極上にスペーサが配置されると、偏光が乱されて偏光性を失うという現象、いわゆる消偏現象が生じて、スペーサ部分が光り漏れを起こすという問題点が発生する。又、スペーサ表面での液晶の配向が乱れることにより、光抜けが起こりコントラストや色調が低下して表示品質が悪化するという問題点が発生する。又、TFT 液晶表示装置においては、基板上に TFT 素子が配置されているが、スペーサがこの TFT 素子上に配置されると、基板に圧力がかかった時に TFT 素子を破損させてしまうという重大な問題点が発生する。

【0004】

このようなスペーサのランダム且つ均一散布に伴う問題点の発生を抑制するために、スペーサを遮光層下のみ配置することが検討されている。このようにスペーサを特定の位置にのみ配置する方法として、例えば、特開平 4-198919 号公報では、開口部を有するマスクの開口部と配置させたい位置とを合わせた後にスペーサを開口部に相当する位置にのみ配置するカラー液晶パネルが開示されており、特開平 6-258647 号公報では、感光体に静電的にスペーサを吸着させた後に透明基板に転写する液晶表示装置の製造方法が開示されている。

【0005】

しかし、上記両公報に開示されている方法は、基板上にマスクや感光体が直接接触するために、基板上の配向膜が損傷して表示品質の低下を来すという問題点がある。

【0006】

又、特開平10-339878号公報では、基板上の画素電極に電圧を印加して帯電させたスペーサを散布することにより、静電的斥力によって特定の位置にスペーサを配置させる液晶表示装置の製造方法が開示されている。

【0007】

しかし、上記公報に開示されている方法は、配置させるパターンに沿った電極を必要とするため、スペーサを完全に任意の位置に配置することは不可能であり、適用できる液晶表示装置の種類が制約されるという問題点がある。

【0008】

一方、特開昭57-58124号公報では、対向面に透明電極が被着形成された透光性電極基板間の間隙部にスペーサ及び液晶を介在させた液晶表示素子において、スペーサをインクジェットプリント装置を用いて電極基板上に分散配置する、即ち、インクジェットプリント方式によってスペーサを配置する液晶表示装置の製造方法が開示されている。この方法は、前記方法のように基板そのものに直接接触することがなく、又、任意の位置に任意のパターンでスペーサを配置することができるので有効な方法と言える。

【0009】

ところで、スペーサを配置すべき遮光膜はブラックマトリクスと呼ばれ、その幅が約10～30 μ mである。このような狭い領域に選択的にスペーサを配置するためには、非常に高度なインクジェット装置の吐出精度が要求される。インクジェット装置のなかでも、スペーサのような粒子の分散液の吐出に好適に用いられるピエゾ式インクジェット装置は、吐出させる液体の表面張力が吐出精度に大きく影響する。一般に吐出液の表面張力は25～55mN/mであることが好適であるので、スペーサ分散液もこの表面張力に調整されていることが好ましい。

【0010】

ところが、従来のスペーサは、低級アルコールやフロン、水などの媒体中に分散させて、ノズルから霧吹き状に散布する湿式散布法が一般的に適用されてきたが、これらの媒体は表面張力が30mN/m以下と低表面張力であるため、このようなスペーサをインクジェット用の比較的高表面張力の媒体中に分散することは困難であるという問題点がある。

【0011】

又、特開2000-347191号公報では、液晶材料を介在して対向配置された一対の電極基板と、上記電極基板間にインクジェット方式にて選択的に分散配置されて上記電極基板の間隔を保持するスペーサとを備えた液晶表示装置であって、上記スペーサが固体微粒子とバインダー樹脂とを含む液晶表示装置およびその製造方法が開示されている。この方法は、疎水性のアクリル系モノマーやステレンからなるバインダー樹脂をスペーサの表面に吸着させて被覆する方法である。

【0012】

しかし、インクジェット方式で安定的に吐出させ、さらに液晶表示装置のセル中で正確にギャップを合わせるためには非常に高度な単粒子性が必要とされるが、このようなバインダー樹脂を表面被覆してもインクジェットインクに要求される表面張力が25~55 mN/mの媒体中にスペーサを完全に単粒子状に分散させることは困難であるという問題点がある。又、疎水性の表面被覆層は基板上に形成された配向膜に対する親和性が弱いので、その固着性が十分ではなく、配置したスペーサが液晶セル内部で衝撃等の原因によって移動し、配向膜を損傷させやすいという問題点がある。

【0013】

又、画素上にはみ出したスペーサ周囲の液晶の異常配向による光抜けを防ぐ必要があるが、液晶の異常配向制御に有効に機能することが知られている疎水性の官能基の導入は、インクジェットインク用の媒体中にスペーサを単粒子状に分散させることとは相反する方向である。更に、吸着作用を主体とした被覆方法ではバインダー樹脂を完全に固体微粒子の表面に固定化することが難しく、インクジェットインクとして保存する間にバインダー樹脂の一部がインク中に溶出し、基板に吐出した際に配向膜上を覆ったり、液晶セル中で液晶中に溶出するなどして、液晶表示装置の表示品質の不良を惹起するという問題点もある。

【0014】

このようにインクジェットインク用のスペーサ分散液であるが故に、スペーサの表面層に要求される性質は非常に複雑に絡み合い、優れた分散性を保持しながら

ら全ての要求を満足することは困難であるのが現状である。

【0015】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、上記問題点及び現状に鑑み、スぺーサをインクジェット方式によって安定的に基板上に配置すると共に、液晶表示装置基板の非表示部分に精度良く配置することが可能であって、スぺーサに起因する光抜け等がなく、優れた表示品質を発現する液晶表示装置を得ることのできる液晶表示装置の製造用スぺーサ分散液を提供することにある。

【0016】

【課題を解決するための手段】

請求項1に記載の発明による液晶表示装置の製造用スぺーサ分散液は、インクジェット方式によってスぺーサを基板上の任意の位置に配置してなる液晶表示装置の製造用スぺーサ分散液であって、上記スぺーサ分散液を構成するスぺーサが、無機系微粒子もしくは有機系微粒子の表面に、親水性官能基及び／又は炭素数3～22のアルキル基を有するビニル系単量体をラジカル重合してなるビニル系熱可塑性樹脂がグラフト重合により結合してなり、且つ、水及び／又は親水性有機溶剤からなり、20℃における表面張力が25～45mN/mである媒体中に単粒子状に分散していることを特徴とする。

【0017】

又、請求項2に記載の発明による液晶表示装置の製造用スぺーサ分散液は、上記請求項1に記載の液晶表示装置の製造用スぺーサ分散液において、ビニル系熱可塑性樹脂を構成するビニル系単量体が、親水性官能基を有するビニル系単量体30～80重量％及び炭素数3～22のアルキル基を有するビニル系単量体20～60重量％を含有してなることを特徴とする。

【0018】

更に、請求項3に記載の発明による液晶表示装置の製造用スぺーサ分散液は、上記請求項1又は請求項2に記載の液晶表示装置の製造用スぺーサ分散液において、親水性官能基が、水酸基、カルボキシ基、スルホン基、ホスホン基、アミノ基、アミド基、エーテル基、チオール基及びチオエーテル基よりなる群が

ら選択される少なくとも1種の官能基であることを特徴とする。

【0019】

本発明の液晶表示装置の製造用スぺーサ分散液（以下、単に「スぺーサ分散液」と略記する）を構成するスぺーサは、無機系微粒子もしくは有機系微粒子の表面に、親水性官能基及び／又は炭素数3～22のアルキル基を有するビニル系単量体をラジカル重合してなるビニル系熱可塑性樹脂がグラフト重合により結合してなる。

【0020】

上記無機系微粒子としては、特に限定されるものではないが、例えば、シリカ微粒子等が挙げられる。これらの無機系微粒子は、単独で用いられても良いし、2種類以上が併用されても良い。

【0021】

又、上記有機系微粒子としては、特に限定されるものではないが、例えば、有機高分子系微粒子等が挙げられる。これらの有機系微粒子は、単独で用いられても良いし、2種類以上が併用されても良い。又、上記無機系微粒子及び有機系微粒子は、それぞれ単独で用いられても良いし、両者が併用されても良い。

【0022】

本発明においては、上記無機系微粒子及び有機系微粒子の中でも、液晶表示装置の基板上に形成された配向膜を傷つけない程度の適度な硬度を有し、熱膨張や熱収縮による厚みの変化に追従しやすく、更にセル内部でのスぺーサの移動が比較的少ない等の長所を有していることから、有機高分子系微粒子が好適に用いられる。

【0023】

上記有機高分子を得るための単量体の組成は、特に限定されるものではないが、適度な強度等を有する有機高分子を得ることができることから、単官能単量体と多官能単量体とからなる混合単量体であることが好ましい。又、上記混合単量体中における多官能単量体の含有量は、特に限定されるものではないが、30重量%以下であることが好ましい。混合単量体中における多官能単量体の含有量が30重量%を超えると、得られる有機高分子の強度や硬度が高くなりすぎるこ

がある。

【0024】

上記単官能単量体としては、特に限定されるものではないが、例えば、スチレン、 α -メチルスチレン、p-メチルスチレン、p-クロロスチレン、クロロメチルスチレンなどのスチレン誘導体；塩化ビニル；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニルなどのビニルエステル類；アクリロニトリルなどの不飽和ニトリル類；（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸ブチル、（メタ）アクリル酸2-エチルヘキシル、（メタ）アクリル酸ステアaryl、エチレングリコール（メタ）アクリレート、トリフルオロエチル（メタ）アクリレート、ペンタフルオロプロピル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレートなどの（メタ）アクリル酸エステル類等が挙げられる。これら単官能単量体は、単独で用いられても良いし、2種類以上が併用されても良い。尚、ここで言う例えば「（メタ）アクリル」とは、「アクリル」又は「メタクリル」を意味する。

【0025】

又、上記多官能単量体としては、特に限定されるものではないが、例えば、ジビニルベンゼン；ジアリルフタレート；トリアリルイソシアヌレート；1, 6-ヘキサンジオールジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、テトラメチロールメタントリ（メタ）アクリレート、テトラメチロールプロパンテトラ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ジベンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート、ポリテトラメチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、1, 3-ブチレングリコールジ（メタ）アクリレートなどの（メタ）アクリル酸エステル類；エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ジエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリエチレングリコールジ（メタ）アクリレートなどのポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート類；プロピレングリコールジ（メタ）アクリレートなどのポリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート；2, 2-ビス〔4-（メタクリロキシエトキシ）フェニル〕プロパンジ（メタ）

）アクリレート、2，2-水添ビス〔4-（アクリロキシポリエトキシ）フェニル〕プロパンジ（メタ）アクリレート、2，2-ビス〔4-（アクリロキシエトキシポリプロポキシ）フェニル〕プロパンジ（メタ）アクリレートなどの2，2-ビス〔4-（アクリロキシポリアルコキシ）フェニル〕プロパンジ（メタ）アクリレート類等や、これらの異性体もしくは誘導体等が挙げられる。これらの多官能単量体は、単独で用いられても良いし、2種類以上が併用されても良い。

【0026】

上記単量体、好ましくは単官能単量体と多官能単量体とからなる混合単量体を重合して有機高分子微粒子を製造する方法としては、特に限定されるものではないが、例えば、懸濁重合法、シード重合法、分散重合法等が挙げられ、いずれの製造方法が採られても良い。

【0027】

懸濁重合法は、粒子径分布が比較的広く、多分散の粒子を得ることができるので、多品種の粒子径の微粒子を製造する目的に適する。但し、懸濁重合法による粒子をスーサとして用いる場合には、分級操作を行って、所望の粒子径や粒子径分布を有するものを選別して用いることが好ましい。又、シード重合法及び分散重合法は、分級操作を必要とせず、単分散の粒子を得ることができるので、特定の粒子径の微粒子を大量に製造する目的に適する。

【0028】

上記重合の際には、媒体及び重合開始剤が用いられる。

【0029】

上記媒体としては、使用する単量体の種類や単量体組成に応じて適宜選択されれば良く、特に限定されるものではないが、例えば、水；メタノール、エタノール、プロパノールなどのアルコール類；メチルセロソルブ、エチルセロソルブなどのセロソルブ類；アセトン、メチルエチルケトン、メチルブチルケトン、2-ブタノンなどのケトン類；酢酸エチル、酢酸ブチルなどの酢酸エステル類；アセトニトリル、N、N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシドなどの炭化水素類等が挙げられる。これらの媒体は、単独で用いられても良いし、2種類以上が併用されても良い。

【0030】

又、上記重合開始剤としては、特に限定されるものではないが、例えば、過酸化ベンゾイル、過酸化ラウロイル、オルソクロロ過酸化ベンゾイル、オルソメトキシ過酸化ベンゾイル、3, 5, 5-トリメチルヘキサノイルパーオキシaid、 α -ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、 α -ブチルパーオキシaidなどの有機過酸化物；アゾビスイソブチロニトリル、アゾビスクロロヘキサカルボニトリル、アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)などのアゾ系化合物等が挙げられる。これらの重合開始剤は、単独で用いられても良いし、2種類以上が併用されても良い。

【0031】

上記重合開始剤の使用量は、特に限定されるものではないが、前記単量体100重量部に対して、重合開始剤0.1~10重量部であることが好ましい。重合開始剤の使用量が単量体100重量部に対して0.1重量部未満であると、重合反応が十分に進行しないことがあり、逆に単量体100重量部に対して10重量部を超えると、得られる有機高分子の分子量が低くなりすぎることもある。

【0032】

懸濁重合とは、媒体として単量体の貧溶媒を用い、単量体及び重合開始剤からなる単量体組成物を目的とする粒子径や粒子径分布となるように上記媒体中に分散して重合する方法である。懸濁重合における媒体(貧溶媒)としては、通常、水に分散安定剤を添加したものが用いられる。上記分散安定剤としては、特に限定されるものではないが、例えば、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、メチルセルロース、エチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ポリアクリル酸、ポリアクリルアミド、ポリエチレンオキシドなどの水溶性高分子や、ノニオン性界面活性剤、アニオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤、両性界面活性剤などの界面活性剤等が挙げられる。これらの分散安定剤は、単独で用いられても良いし、2種類以上が併用されても良い。

【0033】

懸濁重合の条件は、使用する単量体の種類や単量体組成に応じて適宜決定されれば良く、特に限定されるものではないが、通常、重合温度が50~80℃であ

って、重合時間が3～24時間であることが好ましい。

【0034】

シード重合法とは、ソープフリー重合法や乳化重合法で作製した単分散の種粒子を、更に単量体を吸収させることにより、狙いの粒子径にまで膨らませる重合方法である。上記種粒子の作製に用いられる単量体としては、特に限定されるものではないが、シード重合時の相分離を抑制するために、シード重合時に用いられる単量体と近似の単量体が好適に用いられるが、中でも、粒子系分布の単分散性が良好であることから、スチレン及びその誘導体等がより好適に用いられる。

【0035】

上記種粒子の粒子径分布は、シード重合後の粒子径分布にも反映されるので、可及的に単分散であることが好ましく、 C_v 値として5%以下であることが好ましい。シード重合時には種粒子との相分離が起きやすいため、シード重合時に種粒子に吸収させる単量体は、種粒子の作製に用いられた単量体と可及的に近似の単量体であることが好ましい。例えば、種粒子がスチレン系樹脂からなる場合、種粒子に吸収させる単量体は芳香族系ジビニル単量体であることが好ましく、種粒子がアクリル系樹脂からなる場合、種粒子に吸収させる単量体はアクリルマールチビニル単量体であることが好ましい。

【0036】

シード重合において、種粒子に対する上記単量体の添加量は、特に限定されるものではないが、種粒子1重量部に対して、単量体20～100重量部であることが好ましい。種粒子1重量部に対する単量体の添加量が20重量部未満であると、得られる有機高分子系微粒子の強度が不十分となることがあり、逆に種粒子1重量部に対する単量体の添加量が100重量部を超えると、シード重合時に粒子同士の合着が起こって、得られる有機高分子系微粒子の粒子系分布が好ましくない程度にまで広がることもある。

【0037】

上記シード重合に際しては、必要に応じて、分散安定剤が用いられても良い。上記分散安定剤としては、特に限定されるものではないが、例えば、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、メチルセルロース、エチルセルロース、カ

ルボキシメチルセルロース、ポリアクリル酸、ポリアクリルアミド、ポリエチレンオキシドなどの水溶性高分子や、ノニオン性界面活性剤、アニオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤、両性界面活性剤などの界面活性剤等が挙げられる。これらの分散安定剤は、単独で用いられても良いし、2種類以上が併用されても良い。

【0038】

分散重合法とは、単量体は溶解するが、生成した重合体は溶解しない貧溶媒を媒体として重合を行い、この重合系に高分子系分散安定剤を添加することにより、生成した重合体を粒子形状で析出させる方法である。

【0039】

一般に架橋性単量体を含有する単量体を分散重合法により重合すると、粒子の凝集が起きやすく、単分散の架橋微粒子を安定的に得ることは難しいが、重合条件を選定することにより、架橋性単量体を含有する単量体を安定的に重合することが可能となる。

【0040】

上記架橋性単量体を含有する単量体中における架橋性単量体の含有量は、特に限定されるものではないが、分散重合時の粒子の凝集や得られる架橋微粒子の強度等を考慮すると、50重量%以上であることが好ましい。架橋性単量体を含有する単量体中における架橋性単量体の含有量が50重量%未満であると、重合時に生成した微粒子の表面が媒体中で柔らかくなるため、微粒子同士の衝突によって合着が起こり、得られる架橋微粒子の粒子系分布が好ましくない程度にまで広がったり、凝集体となってしまうことがある。又、たとえ単分散性を保っても、架橋密度が低くなって、スペーサとして必要な強度を十分に得られなくなることがある。

【0041】

上述した無機系微粒子もしくは有機系微粒子（以下、「無機系微粒子もしくは有機系微粒子」を単に「微粒子」と略記する）は、表示素子のコントラストを向上させるために、着色されていても良い。

【0042】

上記微粒子の着色方法としては、特に限定されるものではないが、例えば、カーボンブラック、分散染料、酸性染料、塩基性染料、金属酸化物等の着色剤による着色処理法や、微粒子の表面に有機物の膜を形成し、この有機物の膜を高温で分解もしくは炭化させて着色する方法等が挙げられ、いずれの方法が採られても良い。尚、微粒子を形成する材質自体が着色している場合には、着色処理を施すことなく、そのまま着色微粒子として用いても良い。

【0043】

本発明のスペーサ分散液を構成するスペーサは、表示素子のスペーサ（ギャップ材）として用いられるので、上記スペーサを構成する上述の微粒子又は最終的に得られるスペーサは、一定の強度を有していることが好ましい。

【0044】

微粒子又はスペーサの圧縮強度を示す指標として、微粒子又はスペーサの直径が10%変位した時の圧縮弾性率（10%K値）を採ると、表示素子のスペーサとしては、特に限定されるものではないが、微粒子又はスペーサの上記圧縮弾性率（10%K値）が2000～15000MPaであることが好ましい。

【0045】

微粒子又はスペーサの上記圧縮弾性率（10%K値）が2000MPa未満であると、表示素子を組立てる際のプレス圧により、スペーサが変形して、適切なギャップが出にくくなることがあり、逆に微粒子又はスペーサの上記圧縮弾性率（10%K値）が15000MPaを超えると、スペーサが表示素子に組み込まれた際に、基板上の配向膜を傷つけて、表示異常が発生することがある。

【0046】

尚、上記圧縮弾性率（10%K値）とは、柔軟な微粒子又はスペーサの硬さを正確に把握するために、以下の方法で測定した値を意味する。

（圧縮弾性率（10%K値）の測定方法）

例えば特表平6-503180号公報に記載されているように、測定装置として微小圧縮試験器（型式「PCT-200」、島津製作所社製）を用い、ダイヤモンド製の直径50 μ mの円柱の平滑な端面で微粒子又はスペーサを圧縮し、微粒子又はスペーサの直径が10%変位した時の圧縮荷重を求める。

【0047】

本発明のスペーサ分散液を構成するスペーサは、上述した微粒子の表面に、親水性官能基及び／又は炭素数3～22のアルキル基を有するビニル系単量体をラジカル重合してなるビニル系熱可塑性樹脂がグラフト重合により結合してなる。

【0048】

上記親水性官能基としては、特に限定されるものではないが、例えば、水酸基、カルボキシル基、スルホン基、ホスホン基、アミノ基、アミド基、エーテル基、チオール基、チオエーテル基等が挙げられるが、中でも、液晶との相互作用が少ないことから、水酸基、カルボキシル基及びエーテル基が好適に用いられる。これらの親水性官能基は、単独で用いられても良いし、2種類以上が併用されても良い。

【0049】

上記親水性官能基を有するビニル系単量体としては、特に限定されるものではないが、例えば、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、1, 4-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、（ポリ）カプロラクトン変性ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、アリルアルコール、グリセリンモノアリルエーテルなどの水酸基を有するビニル系単量体；（メタ）アクリル酸、 α -エチルアクリル酸、クロトン酸などのアクリル酸及びそれらの α -アルキル誘導体又は β -アルキル誘導体；フマル酸、マレイン酸、シトラコン酸、イタコン酸などの不飽和ジカルボン酸；上記不飽和ジカルボン酸のモノ2-（メタ）アクリロイルオキシエチルエステル誘導体などのカルボキシル基を有するビニル系単量体； α -ブチルアクリルアミドスルホン酸、スチレンスルホン酸、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸などのスルホン基を有するビニル系単量体；ビニルホスフェート、2-（メタ）アクリロイルオキシエチルホスフェートなどのホスホン基を有するビニル系単量体；ジメチルアミノエチルメタクリレート、ジエチルアミノエチルメタクリレートなどのアミノ基を有するビニル系単量体；（ポリ）エチレングリコール（メタ）アクリレートの末端アルキルエーテル、（ポリ）プロピレングリコール（メタ）アクリレートの末端アルキルエーテル、テトラヒドロフルフリル（メタ）アクリレートなどのエーテル基を有するビニル系単量体

；（ポリ）エチレングリコール（メタ）アクリレート、（ポリ）プロピレングリコール（メタ）アクリレートなどの水酸基及びエーテル基を有するビニル系単量体；（メタ）アクリルアミド、メチロール（メタ）アクリルアミド、ビニルピロリドンなどのアミド基を有するビニル系単量体等が挙げられる。これらの親水性官能基を有するビニル系単量体は、単独で用いられても良いし、2種類以上が併用されても良い。

【0050】

又、炭素数3～22のアルキル基としては、特に限定されるものではないが、例えば、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、*i*-ブチル基、*t*-ブチル基、*n*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、シクロヘキシル基、2-エチルヘキシル基、*n*-ヘプチル基、*n*-オクチル基、*n*-ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、ノナデシル基、エイコデシル基、ヘニコシル基、ドコシル基、イソボルニル基等が挙げられる。これらの炭素数3～22のアルキル基は、単独で用いられても良いし、2種類以上が併用されても良い。

【0051】

上記炭素数3～22のアルキル基を有するビニル系単量体としては、特に限定されるものではないが、例えば、（メタ）アクリル酸と上記炭素数3～22のアルキル基とからなるエステル化合物；ビニルアルコールと上記炭素数3～22のアルキル基とからなるエステル化合物；ビニル基と上記炭素数3～22のアルキル基とからなるビニルエーテル化合物等が挙げられる。これらの炭素数3～22のアルキル基を有するビニル系単量体は、単独で用いられても良いし、2種類以上が併用されても良い。又、親水性官能基を有するビニル系単量体及び炭素数3～22のアルキル基を有するビニル系単量体は、それぞれ単独で用いられても良いし、両者が併用されても良い。

【0052】

本発明においては、特に限定されるものではないが、ビニル系熱可塑性樹脂を構成するビニル系単量体が、前記親水性官能基を有するビニル系単量体30～80重量%及び上記炭素数3～22のアルキル基を有するビニル系単量体20～6

0重量%を含有してなることが好ましい。

【0053】

ビニル系単量体中における親水性官能基を有するビニル系単量体の含有量が30重量%未満であると、得られるスペーサが分散媒体中に十分に単粒子化した状態で分散することが難しくなって、凝集粒子が発生しやすくなり、インクジェット装置での安定的な吐出が困難となったり、セルギャップを正確に形成できなくなることもあり、逆にビニル系単量体中における親水性官能基を有するビニル系単量体の含有量が80重量%を超えると、液晶表示装置のセルを形成した際に、表示画素中にはみ出したスペーサの表面において液晶の異常配向を来たしやすくなって、表示品質の低下につながることもある。

【0054】

又、ビニル系単量体中における炭素数3～22のアルキル基を有するビニル系単量体の含有量が20重量%未満であると、液晶表示装置のセルを形成した際に、表示画素中にはみ出したスペーサの表面において液晶の異常配向を来たしやすくなって、表示品質の低下につながることがあり、逆にビニル系単量体中における炭素数3～22のアルキル基を有するビニル系単量体の含有量が60重量%を超えると、得られるスペーサの媒体中への分散安定性が低下することがある。

【0055】

尚、前記微粒子の表面に上記親水性官能基及び／又は炭素数3～22のアルキル基を有するビニル系単量体をラジカル重合してなるビニル系熱可塑性樹脂をグラフト重合により結合させてビニル系熱可塑性樹脂による表面被覆層を形成する際に、表面被覆層の厚みを厚くする等の目的で複数の異なった組成のビニル系熱可塑性樹脂層を積層する場合、上記親水性官能基を有するビニル系単量体30～80重量%及び炭素数3～22のアルキル基を有するビニル系単量体20～60重量%を含有してなる好ましいビニル系単量体の使用は、表面被覆層の最外層となるビニル系熱可塑性樹脂についてのみ考慮すれば良い。これは、スペーサ分散液やインクジェットインクに用いられる媒体に対する分散性や液晶異常配向の抑制等の機能はスペーサの表面近傍の状態によって発現するからである。

【0056】

本発明においては、前記微粒子の表面に上記ビニル系熱可塑性樹脂をグラフト重合させて化学的に結合固定することにより、微粒子表面にビニル系熱可塑性樹脂からなる表面被覆層を形成する。このような方法によって形成された表面被覆層は、インクジェットインク中や液晶表示装置のセル中で、表面被覆層の剥離や溶出等の問題を生じることが少ないので好ましい。中でも、例えば特開平11-223821号公報に記載されているような、表面に還元性基を有する微粒子に酸化剤を反応させて微粒子表面にラジカルを発生させ、このラジカルを起点とするグラフト重合により微粒子表面にビニル系熱可塑性樹脂からなる表面被覆層を形成する方法が、密度が高く、十分な厚みを有する表面被覆層を形成することができることから、好ましい。

【0057】

本発明のスペーサ分散液を構成する上述のスペーサは、水及び／又は親水性有機溶剤からなり、20℃における表面張力が25～45mN/mである媒体中に単粒子状に分散している。

【0058】

一般にインクジェット装置は、媒体が水又は親水性有機溶剤である場合に安定的に吐出できる傾向があり、媒体が疎水性の強い有機溶剤である場合には、ヘッドを構成する部材が媒体に侵されたり、部材を接着する接着剤の一部が媒体中に溶出する等の問題が生じる。従って、スペーサ分散液やインクジェットインクの媒体は、水又は親水性有機溶剤であることが好ましい。

【0059】

上記水としては、特に限定されるものではないが、例えば、イオン交換水、純水、地下水、水道水、工業用水等が挙げられる。これらの水は、単独で用いられても良いし、2種類以上が併用されても良い。

【0060】

上記親水性有機溶剤としては、特に限定されるものではないが、例えば、エタノール、n-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、2-ブタノール、1-メトキシ-2-プロパノール、フルフリルアルコール、テトラヒドロフルフリルアルコールなどのモノアルコール類；エチレングリコール、ジエチレン

グリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコールなどのエチレングリコールの多量体；プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、テトラプロピレングリコールなどのプロピレングリコールの多量体；エチレングリコールの多量体やプロピレングリコールの多量体のモノメチルエーテル、モノエチルエーテル、モノイソプロピルエーテル、モノプロピルエーテル、モノブチルエーテルなどの低級モノアルキルエーテル類；エチレングリコールの多量体やプロピレングリコールの多量体のジメチルエーテル、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジプロピルエーテルなどの低級ジアルキルエーテル類；エチレングリコールの多量体やプロピレングリコールの多量体のモノアセテート、ジアセテートなどのアルキルエステル類；1, 3-プロパンジオール、1, 2-ブタンジオール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、3-ヘキセン-2, 5-ジオール、1, 5-ペンタンジオール、2, 4-ペンタンジオール、2-メチル-2, 4-ペンタンジオール、2, 5-ヘキサジオール、1, 6-ヘキサジオール、ネオペンチルグリコールなどのジオール類；ジオール類のエーテル誘導体；ジオール類のアセテート誘導体；グリセリン、1, 2, 4-トリオール、1, 2, 6-ヘキサントリオール、1, 2, 5-ペンタントリオール、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、ペンタエリスリトールなどの多価アルコール類；多価アルコール類のエーテル誘導体；多価アルコール類のアセテート誘導体等や、ジメチルスルホキシド、チオジグリコール、N-メチル-2-ピロリドン、N-ビニル-2-ピロリドン、 γ -ブチロラクトン、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジン、スルホラン、ホルムアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジエチルホルムアミド、N-メチルホルムアミド、アセトアミド、N-メチルアセトアミド、 α -テルピネオール、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ビス- β -ヒドロキシエチルスルホン、ビス- β -ヒドロキシエチルウレア、N, N-ジエチルエタノールアミン、アピエチノール、ジアセトンアルコール、尿素等が挙げられる。これらの親水性有機溶剤は、単独で用いられても良いし、2種類以上が併用されても良い。又、水及び親水性有機溶剤は、それぞれ単独で用いられても良いし、両者が併用されても良い。

【0061】

本発明においては、上記水及び／又は親水性有機溶剤からなる媒体の20℃における表面張力が25～45 mN/mであることが必要である。上記媒体の20℃における表面張力が25～45 mN/mの範囲を逸脱すると、得られるスぺーサ分散液やインクジェットインクの吐出性や吐出精度が不十分となる。

【0062】

本発明で用いられる媒体には、沸点が100℃未満の親水性有機溶剤が含有されていることが好ましく、より好ましくは沸点が70℃以上100℃未満の親水性有機溶剤が含有されていることである。尚、本発明で言う沸点とは、1気圧の条件下での沸点を意味する。

【0063】

上記沸点が100℃未満の親水性有機溶剤としては、特に限定されるものではないが、例えば、エタノール、n-プロパノール、2-プロパノールなどの低級モノアルコール類やアセトン等が挙げられる。これらの沸点が100℃未満の親水性有機溶剤は、単独で用いられても良いし、2種類以上が併用されても良い。

【0064】

上記沸点が100℃未満の親水性有機溶剤は、スぺーサ分散液やインクジェットインクを基板上に吐出した後、乾燥させる際に比較的低い温度で揮発する。本発明のスぺーサ分散液においては、配向膜に媒体が高温で接触すると配向膜を汚染して液晶表示装置の表示品質を損なうため、乾燥温度をあまり高くすることができない。従って、上記沸点が100℃未満の親水性有機溶剤を用いることが好ましい。但し、上記沸点が100℃未満の親水性有機溶剤が室温で揮散しやすいと、スぺーサ分散液やインクジェットインクの製造時や貯蔵時に凝集粒子が発生しやすくなったり、インクジェット装置のノズル付近のスぺーサ分散液やインクジェットインクが乾燥しやすくなって、インクジェット吐出性が損なわれたりするので、室温で揮散しやすい親水性有機溶剤は好ましくない。

【0065】

又、上記沸点が100℃未満の親水性有機溶剤は、特に限定されるものではないが、20℃における表面張力が25 mN/m以下であることが好ましい。一般

にインクジェット装置は、吐出するスぺーサ分散液やインクジェットインクの20℃における表面張力が30～50 mN/mである場合に良好な吐出精度を示す。一方、基板上に吐出されたスぺーサ分散液やインクジェットインクの液滴の表面張力は高い方がスぺーサを乾燥過程で移動させるのに適している。

【0066】

沸点が100℃未満の親水性有機溶剤の20℃における表面張力が25 mN/m以下であると、吐出時においてはスぺーサ分散液やインクジェットインクの表面張力が比較的低い状態にあるので、良好な吐出精度を得ることが可能となり、基板上に吐出された後はスぺーサ分散液中やインクジェットインク中の他の媒体成分より先に揮散して、スぺーサ分散液やインクジェットインクの表面張力が高くなるので、乾燥過程におけるスぺーサの移動が容易となる。

【0067】

本発明で用いられる媒体中における沸点が100℃未満の親水性有機溶剤の含有量は、媒体の20℃における表面張力が25～45 mN/mの範囲を逸脱しない量であれば良く、特に限定されるものではないが、10～80重量%であることが好ましい。

【0068】

媒体中における沸点が100℃未満の親水性有機溶剤の含有量が10重量%未満であると、沸点が100℃未満の親水性有機溶剤を含有させることによる上記効果を十分に得られないことがあり、逆に媒体中における沸点が100℃未満の親水性有機溶剤の含有量が80重量%を超えると、スぺーサ分散液やインクジェットインクの製造時や貯蔵時に乾燥しやすくなって、凝集粒子が発生したり、インクジェット装置のノズル近辺のスぺーサ分散液やインクジェットインクが過剰に乾燥して、吐出性や吐出精度が損なわれることがある。

【0069】

又、本発明で用いられる媒体には、沸点が150℃以上の親水性有機溶剤が含まれていることが好ましく、より好ましくは沸点が150～200℃の親水性有機溶剤が含まれていることである。

【0070】

上記沸点が150℃以上の親水性有機溶剤としては、特に限定されるものではないが、例えば、エチレングリコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテルなどの低級アルコールエーテル類等が挙げられる。これらの沸点が150℃以上の親水性有機溶剤は、単独で用いられても良いし、2種類以上が併用されても良い。

【0071】

上記沸点が150℃以上の親水性有機溶剤は、スーパース分散液やインクジェットインクの製造時や貯蔵時に乾燥して凝集粒子が発生するのを抑制したり、インクジェット装置のノズル近辺でスーパース分散液やインクジェットインクが過剰に乾燥して吐出性や吐出精度が損なわれるのを抑制する。

【0072】

又、上記沸点が150℃以上の親水性有機溶剤は、特に限定されるものではないが、20℃における表面張力が30 mN/m以上であることが好ましい。沸点が150℃以上の親水性有機溶剤の20℃における表面張力が30 mN/m以上であると、基板上に吐出されたスーパース分散液やインクジェットインクから沸点のより低い親水性有機溶剤が揮散した後に、スーパース分散液やインクジェットインクの表面張力が高く保たれるので、乾燥過程におけるスーパースの移動が容易となる。

【0073】

本発明で用いられる媒体中における沸点が150℃以上の親水性有機溶剤の含有量は、媒体の20℃における表面張力が25～45 mN/mの範囲を逸脱しない量であれば良く、特に限定されるものではないが、10～80重量%であることが好ましい。

【0074】

媒体中における沸点が150℃以上の親水性有機溶剤の含有量が10重量%未満であると、沸点が150℃以上の親水性有機溶剤を含有させることによる上記効果を十分に得られないことがあり、逆に媒体中における沸点が150℃以上の親水性有機溶剤の含有量が80重量%を超えると、スーパース分散液やインクジェットインクの乾燥時間が著しく長くなって生産性が低下したり、配向膜が汚染さ

れて液晶表示装置の表示品質が損なわれることがある。

【0075】

本発明のスペーサ分散液中におけるス前記スペーサの固形分濃度は、特に限定されるものではないが、0.05～5重量%であることが好ましく、より好ましくは0.1～2重量%である。

【0076】

スペーサ分散液中におけるスペーサの固形分濃度が0.05重量%未満であると、吐出されたスペーサ分散液やインクジェットインクの液滴中に有効量のスペーサが含まれなくなることがあり、逆にスペーサ分散液中におけるスペーサの固形分濃度が5重量%を超えると、インクジェット装置のノズルが閉塞しやすくなったり、吐出されたスペーサ分散液やインクジェットインクの液滴中のスペーサの含有量が過剰となって、乾燥過程におけるスペーサの移動が困難となることがある。

【0077】

本発明のスペーサ分散液においては、前記スペーサが前記媒体中に単粒子状に分散している。スペーサが媒体中に単粒子状に分散していなくて、凝集状態にあると、吐出性や吐出精度が低下したり、インクジェット装置のノズル閉塞を起こす。

【0078】

本発明のスペーサ分散液には、本発明の課題達成を阻害しない範囲で必要に応じて、例えば、粘接着性付与剤、粘性調整剤、pH調整剤、界面活性剤、消泡剤、酸化防止剤、熱安定剤、光安定剤、紫外線吸収剤、着色剤等の各種添加剤の1種類もしくは2種類以上が添加されていても良い。

【0079】

上述した本発明のスペーサ分散液やこのスペーサ分散液からなるインクジェットインクを基板上に吐出する方法は、特に限定されるものではなく、例えば、次のように行えば良い。

【0080】

吐出に用いるインクジェット装置としては、特に限定されるものではないが、

例えば、ピエゾ素子の振動によって液体をノズルから吐出させるピエゾ方式、急激な加熱による液体の膨張を利用して液体をノズルから吐出させるサーマル方式、発熱素子の急激な加熱によって液体をノズルから吐出させるバブルジェット方式等が挙げられ、いずれの方式が採られても良い。

【0081】

上記インクジェット装置のノズル口径は、特に限定されるものではないが、 $20 \sim 100 \mu\text{m}$ であることが好ましい。インクジェット装置のノズル口径が $20 \mu\text{m}$ 未満であると、粒子径が $2 \sim 10 \mu\text{m}$ のスペーサを吐出した場合に粒子径との差が小さすぎて、吐出精度が低下したり、ノズル閉塞を起こして吐出不能となることがあり、逆にインクジェット装置のノズル口径が $100 \mu\text{m}$ を超えると、吐出される液滴の径が大きくなって、基板上に吐出された液滴の径も大きくなるので、スペーサの配置精度が粗くなることがある。

【0082】

上記ノズルから吐出される液滴の径は、特に限定されるものではないが、 $10 \sim 80 \mu\text{m}$ であることが好ましい。ノズルから吐出される液滴の径を上記好ましい範囲に制御する方法としては、特に限定されるものではないが、例えば、ノズルの口径を最適化する方法やインクジェット装置を制御する電気信号を最適化する方法等が挙げられ、いずれの方法が採られても良い。特にピエゾ方式のインクジェット装置を用いる場合には、後者の方法を採用することが好ましい。

【0083】

又、基板上に吐出された液滴の径は、特に限定されるものではないが、 $30 \sim 150 \mu\text{m}$ であることが好ましい。基板上に吐出された液滴の径を $30 \mu\text{m}$ 未満とするためには、ノズル口径を非常に小さくする必要が生じるため、スペーサによるノズル閉塞の可能性が大きくなったり、ノズル加工の精度を高めなければならなくなることがあり、逆に基板上に吐出された液滴の径が $150 \mu\text{m}$ を超えると、スペーサの配置精度が粗くなることがある。

【0084】

本発明のスペーサ分散液やインクジェットインクの吐出の対象となる基板は、特に限定されるものではなく、例えば、ガラス板や樹脂板等の一般的に液晶表示

装置のパネル基板として用いられているもので良い。

【0085】

本発明においては、液用表示装置を構成する二枚の基板のうちの一方の基板表面にスペーサ分散液やインクジェットインクを吐出することが好ましい。スペーサ分散液やインクジェットインクを吐出する基板の表面には通常液晶分子の配向を制御するための配向膜と呼ばれる樹脂薄膜が形成されている。通常液晶表示装置に用いられる配向膜としてはポリアミド樹脂薄膜が用いられ、表面をラビング処理して液晶の配向を制御している。従って、スペーサ分散液やインクジェットインクの媒体は、この配向膜中に浸透したり、配向膜を溶解したりする配向膜汚染性があってはならない。

【0086】

基板上におけるスペーサの配置は、特に限定されるものではなく、ランダム配置であっても良いし、特定の位置にパターン化して配置したパターン配置であっても良いが、スペーサに起因する光抜けなどの表示品質の低下を抑制するために、パネルの非表示部分に配置することが好ましい。

【0087】

上記非表示部分とは画素の周囲に形成されたブラックマトリクスと呼ばれる遮光層のことであり、例えばTFT液晶表示装置においては、TFT素子が位置する部分が存在するが、スペーサはTFT素子を破壊することがないようにブラックマトリクス下に配置することが好ましい。上記ブラックマトリクスの幅は、通常10～30 μ mである。

【0088】

スペーサの配置個数（粒子密度）は、特に限定されるものではないが、通常1mm平方の領域に50～300個であることが好ましい。上記好ましい粒子密度が満たされる限り、スペーサはブラックマトリクス下のどのような部分にどのようなパターンで配置されても良い。

【0089】

基板上に吐出されたスペーサ分散液やインクジェットインクの液滴中の媒体を乾燥する方法は、特に限定されるものではなく、例えば、次のように行えば良い

【0090】

上記乾燥に当たっては、インクジェット装置のノズルから基板上に吐出されたスパーサ分散液やインクジェットインクを乾燥させた後に、スパーサが、基板上に吐出された直後のスパーサ分散液やインクジェットインクの液滴の径より小さい径の円内に存在するように乾燥させることが好ましい。

【0091】

このように乾燥過程においてスパーサを吐出された直後のスパーサ分散液やインクジェットインクの液滴の中央付近に寄せ集めるためには、媒体の沸点、乾燥温度、乾燥時間、媒体の表面張力、媒体の配向膜に対する接触角、スパーサの濃度等を適切な条件に設定することが重要であるが、特に乾燥条件が重要である。

【0092】

即ち、スパーサが基板上を移動する間に媒体が無くなってしまわないようにある程度の時間幅をもって乾燥することが好ましい。このため媒体が急激に乾燥してしまうような乾燥条件は好ましくない。又、媒体は高温で長時間配向膜と接触すると、配向膜を汚染して液晶表示装置の表示品質を損なうことがあるので、高温長時間の乾燥条件は好ましくない。又、基板表面温度が比較的低い条件であっても、乾燥時間が著しく長くなると液晶表示装置の生産性が低下するので、低温長時間の乾燥条件も好ましくない。

【0093】

このような制約条件を考慮すると、スパーサ分散液やインクジェットインクが基板上に吐出された時点での基板表面温度は、特に限定されるものではないが、スパーサ分散液やインクジェットインクの媒体中に含まれる最も低沸点の媒体成分の沸点より20℃以上低い温度であることが好ましい。

【0094】

上記基板表面温度が最も低沸点の媒体成分の沸点より20℃未満しか低くないと、最も低沸点の媒体成分が急激に揮散して、乾燥過程においてスパーサが移動できなくなったり、最も低沸点の媒体成分の急激な沸騰によって、スパーサが液滴ごと基板上を動き回り、スパーサの配置精度が著しく低下することがある。

【0095】

又、スパーサ分散液やインクジェットインクが基板上に吐出された後に基板表面温度を徐々に上昇させながら媒体を揮散させる乾燥方法においては、スパーサ分散液やインクジェットインクが基板上に吐出された時点での基板表面温度は、特に限定されるものではないが、スパーサ分散液やインクジェットインクの媒体中に含まれる最も低沸点の媒体成分の沸点より20℃以上低い温度であって、且つ、乾燥が完了するまでの間の基板表面温度が90℃以下であることが好ましく、より好ましくは70℃以下であることである。

【0096】

上記基板表面温度が最も低沸点の媒体成分の沸点より20℃未満しか低くないと、最も低沸点の媒体成分が急激に揮散して、乾燥過程においてスパーサが移動できなくなったり、最も低沸点の媒体成分の急激な沸騰によって、スパーサが液滴ごと基板上を動き回り、スパーサの配置精度が著しく低下することがある。又、乾燥が完了するまでの間の基板表面温度が90℃を超えると、配向膜を汚染して、液晶表示装置の表示品質を損なうことがある。尚、ここで言う乾燥の完了とは、基板上に吐出されたスパーサ分散液やインクジェットインクの液滴が消失した時点を意味する。

【0097】

上述の方法でスパーサが配置された基板は、対向する基板と周辺シール材を介して加熱圧着され、形成された基板間の空隙に液晶を充填されることにより、液晶表示装置となされる。

【0098】

【作用】

本発明のスパーサ分散液においては、スパーサ分散液を構成するスパーサが、微粒子の表面に親水性官能基及び／又は炭素数3～22のアルキル基を有するビニル系単量体をラジカル重合してなるビニル系熱可塑性樹脂がグラフト重合により結合してなるので、水及び／又は親水性有機溶剤からなり、インクジェット装置により安定的に吐出できる条件である20℃における表面張力が25～45 mN/mの媒体中に、上記スパーサを完全に単粒子状にしかも安定的に分散させる

ことができる。

【0099】

従って、本発明のスペーサ分散液やこのスペーサ分散液からなるインクジェットインクは、吐出性に優れると共に、液晶表示装置のセルギャップを正確に保ち得るので、均質な表示品質を発現する液晶表示装置を得ることができる。

【0100】

又、上記ビニル系熱可塑性樹脂を構成する単量体として炭素数3～22のアルキル基を有するビニル系単量体を用いることにより、液晶表示装置のセル中で画素内にスペーサがはみ出した場合でも、スペーサ表面での液晶異常配向が起こりにくく、優れた表示品質を発現する液晶表示装置を得ることができる。

【0101】

【発明の実施の形態】

本発明を更に詳しく説明するため以下に実施例を挙げるが、本発明はこれらの実施例のみに限定されるものではない。

【0102】

(1) スペーサ種粒子の作製

セバラブルフラスコ内に、ジビニルベンゼン15重量部、イソオクチルアクリレート5重量部及び重合開始剤として過酸化ベンゾイル1.3重量部を投入し、均一に攪拌混合した。次に、ポリビニルアルコール（商品名「クラレポパールGL-03」、クラレ社製）の3重量%水溶液20重量部及びドデシル硫酸ナトリウム0.5重量部を投入し、均一に攪拌混合した後、イオン交換水140重量部を投入した。次いで、窒素ガス気流下、この水溶液を攪拌しながら80℃で15時間重合反応を行って微粒子を得た。得られた微粒子を熱水及びアセトンで十分に洗浄した後、分級操作を行い、アセトンを揮散させて、スペーサ種粒子を作製した。得られたスペーサ種粒子の平均粒子径は5 μ mであり、CV値は3.0%であった。

【0103】

(2) スペーサの作製

上記で得られたスペーサ種粒子5重量部を、ジメチルスルホキシド20重量部、

ヒドロキシメタクリレート10重量部、イソブチルメタクリレート8重量部及びメタクリル酸2重量部からなる混合単量体中に投入し、ソニケータによって分散させた後、均一に攪拌混合した。次に、反応系を窒素ガスで置換し、30℃で2時間攪拌を継続した。次いで、反応系に1Nの硝酸水溶液で調製した0.1mol/Lの硝酸第2セリウムアンモニウム水溶液10重量部を添加し、5時間重合反応を行った後、反応液を取り出し、3μmのメンブランフィルターを用いて粒子と反応液とを濾別した。得られた粒子をエタノール及びアセトンで十分に洗浄した後、真空乾燥機で減圧乾燥を行って、スパーサ種粒子の表面にビニル系熱可塑性樹脂がグラフト重合されたスパーサ(A)を作製した。

【0104】

混合単量体の組成を表1に示す組成としたこと以外は上記と同様にして、スパーサ種粒子の表面にビニル系熱可塑性樹脂がグラフト重合されたスパーサ(B)～スパーサ(D)を作製した。

【0105】

又、ヒドロキシエチルメタクリレート10重量部、イソブチルメタクリレート8重量部及びメタクリル酸2重量部からなる混合単量体を酢酸エチル中でラジカル溶液重合した後、減圧乾燥により酢酸エチルを除去して得た固形樹脂を粉碎して樹脂粉体を得た。次いで、(1)で得られたスパーサ種粒子5重量部及び上記で得られた樹脂粉体2重量部を用い、特開2000-347191号公報に記載の実施例1と同様にして、高速気流中衝撃法によってスパーサ種粒子の表面に被覆層が形成されたスパーサ(E)を作製した。

【0106】

(3) 媒体の調製

エチレングリコール60重量部、イソプロピルアルコール20重量部及びイオン交換水20重量部を均一に攪拌混合して、媒体(a)を調製した。得られた媒体aの20℃における表面張力は35mN/mであった。

【0107】

媒体の組成を表2に示す組成としたこと以外は上記と同様にして、媒体(b)～媒体(d)を調製した。得られた媒体(b)～媒体(d)の20℃における表

面張力は表 2 に示すとおりであった。

【0108】

(実施例 1)

スペーサ (A) 0.5 重量部を媒体 (a) 100 重量部にゆっくり添加し、ソニケータにより均一に攪拌混合して、スペーサ分散液を作製した。

【0109】

(実施例 2～実施例 5) 及び (比較例 1～比較例 3)

スペーサと媒体との組み合わせを表 3 に示す組み合わせとしたこと以外は実施例 1 の場合と同様にして、スペーサ分散液を作製した。

【0110】

実施例 1～実施例 5 及び比較例 1～比較例 3 で得られたスペーサ分散液の性能 (①分散性、②スペーサの配置性、③液晶表示セルの表示品質、④液晶の純度) を以下の方法で評価した。その結果は表 3 に示すとおりであった。

【0111】

①分散性

スペーサ分散液を目開き 10 μ m のステンレスメッシュで濾過し、下記判定基準により分散性を評価した。

[判定基準]

◎……ステンレスメッシュに殆ど目詰まりがなく、スペーサ分散液はスムーズに通過した。

○……ステンレスメッシュをスペーサ分散液が通過したが、濾過後のステンレスメッシュに若干の目詰まりが認められた。又、経時的に沈降したスペーサは容器を振ることにより容易に再分散できた。

△……ステンレスメッシュに目詰まりが多く、スペーサ分散液はスピーズに通過しなかったが、時間をかけることにより濾過することができた。又、経時的に沈降したスペーサは容器を振っても再分散しなかった。

×……ステンレスメッシュの目詰まりが甚だしく、スペーサ分散液が全く通過しなかった。

【0112】

②スパーサの配置性

スパーサ分散液をステンレスメッシュ（目開き $10\mu\text{m}$ ）で濾過して凝集物を除去した後、ピエゾ方式の口径 $30\mu\text{m}$ のヘッドを搭載したインクジェット装置を用いて、基板上へ吐出した。上記基板としては、表面にITO透明電極を備えたカラーフィルタガラス基板上にスピンコート法によってポリイミド中間体（商品名「LP-64」、東レ社製）を均一に塗布し、 150°C で乾燥した後に 280°C で90分間焼成し硬化させて配向膜を形成したものをを用いた。上記カラーフィルタガラス基板は、カラーフィルタの画素間に幅 $20\mu\text{m}$ のブラックマトリクスが形成されているもので、インクジェット装置によってこのブラックマトリクス上に $150\mu\text{m}$ 間隔でスパーサを配置するものとした。又、スパーサの散布密度は $100\text{個}/\text{mm}^2$ となるように調整して配置するようにした。上記スパーサの配置の際には、室温の基板をステージ上に置き、吐出の終わった基板を速やかに 90°C に加熱したホットプレート上に移して乾燥させた。目視で媒体が完全に乾燥したのを確認した後、更にそのままの温度で30分間放置した。上記方法でスパーサを基板上に配置した後、配置状況を顕微鏡で観察し、下記判定基準によりスパーサの配置性を評価した。

【判定基準】

◎……スパーサの配置された各ラインは等間隔で真っ直ぐであり、スパーサ抜けも全く認められず、各ノズルから安定的に真っ直ぐにスパーサ分散液が吐出されていた。

○……スパーサの配置された各ラインはほぼ等間隔で真っ直ぐであるが、若干のスパーサ抜けが認められた。

△……スパーサの配置されたラインの間隔が不揃いで、真っ直ぐに吐出されていなかった。

×……基板上にスパーサが殆ど吐出されていなかった。

【0113】

③液晶表示セルの表示品質

②のようにしてスパーサを配置したカラーフィルタガラス基板と対向基板とを、周辺シール材（主剤の商品名「SE4500」、硬化剤の商品名「T」、HAV

EN CHEMIKACAL社製)をスクリーン印刷法で印刷して、貼り合わせた後、160℃で90分間加熱して周辺シール材を硬化させ、セルギャップが5 μ mの空セルを形成した。次に、この空セル内に所定量のカイラル剤が配合された液晶(商品名「S-811」、メルク社製)を充填し、封口剤で注入口を封止した後、120℃で30分間加熱処理して、液晶表示セルを作製した。次いで、4.2ボルトの電圧を印加し顕微鏡で拡大した液晶表示セルの映像を目視で観察し、下記判定基準により液晶表示セルの表示品質を評価した。

〔判定基準〕

○……表示領域中にはみ出したスペーサの周辺における光抜けが非常に僅かであり、良好な画質であった。

△……表示領域中にはみ出したスペーサの周辺に光抜けが認められた。

×……表示領域中にはみ出したスペーサが非常にはっきりと光っていたため、表示画像のコントラストが低下し、画質が劣っていた。

【0114】

④液晶の純度

スペーサ0.1gを液晶(商品名「ZLI-4720-000」、メルク社製)2mL中に分散させ、80℃で200時間放置した後、液晶を回収し、ガスクロマトグラフィーによって液晶の純度を測定した。

【0115】

【表1】

(単位：重量部)

	ス ペ ー サ				
	(A)	(B)	(C)	(D)	(E)
スぺーサ種粒子	5	5	5	5	5
イソブチルメタクリレート	8	14	2	4	0.8
ラウリルメタクリレート	—	—	—	4	—
メチルメタクリレート	—	—	—	—	—
ヒドロキシエチルメタクリレート	10	6	18	10	1
メタクリル酸	2	—	—	2	0.2
ジメチルスルホキシド	20	20	20	20	—
作製方法	グラフト重合	グラフト重合	グラフト重合	グラフト重合	高速気流中衝撃法

【0116】

【表2】

(単位：重量部)

	媒 体			
	(a)	(b)	(c)	(d)
イソプロピルアルコール	20	50	5	70
エチレングリコール	60	—	40	—
イオン交換水	20	50	55	30
20℃表面張力 (mN/m)	35	27	53	23

【0117】

【表3】

		実 施 例					比 較 例		
		1	2	3	4	5	1	2	3
スペーサ分散液	スペーサ	(A)	(B)	(C)	(D)	(A)	(C)	(A)	(E)
	媒 体	(a)	(a)	(a)	(a)	(b)	(c)	(d)	(a)
性 能 評 価 結 果	①分散性	◎	△	◎	○	◎	◎	△	◎
	②スペーサの配置性	◎	○	◎	○	△	×	×	◎
	③液晶表示セルの表示品質	◎	◎	△	◎	◎	—	—	◎
	④液晶の純度 (%)	100	100	100	100	100	100	100	99.5

(注) スペーサ分散液の組成：スペーサ0.5重量部及び媒体100重量部

【0118】

表1～表3から明らかなように、本発明による実施例1～実施例5のスペーサ分散液は、分散性、スペーサの配置性、液晶表示セルの表示品質及び液晶の純度の全てについて良好もしくは優れた性能を発現した。

【0119】

これに対し、媒体の20℃における表面張力が45 mN/mを超えていた比較例1のスペーサ分散液及び媒体の20℃における表面張力が25 mN/m未満であった比較例2のスペーサ分散液は、いずれも基板上へのスペーサの配置性が悪かったので、液晶表示セルの表示品質を評価することができなかった。又、グラフト重合ではなく、高速気流中衝撃法によって作製したスペーサを用いた比較例3のスペーサ分散液は、液晶の純度が劣っていた。

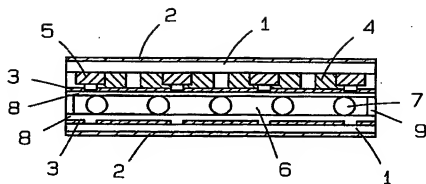
【0120】

【発明の効果】

以上述べたように、本発明のスペーサ分散液は、スペーサをインクジェット方式によって安定的に基板上に配置すると共に、液晶表示装置基板の非表示部分に精度良く配置することが可能であって、スペーサに起因する光抜け等がなく、優れた表示品質を発現する液晶表示装置を得ることのできるので、液晶表示装置の製造用として好適に用いられる。

【書類名】 図面

【図1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 スペーサをインクジェット方式によって安定的に基板上に配置すると共に、液晶表示装置基板の非表示部分に精度良く配置することが可能であって、スペーサに起因する光抜け等がなく、優れた表示品質を発現する液晶表示装置を得ることのできる液晶表示装置の製造用スペーサ分散液を提供する。

【解決手段】 インクジェット方式によってスペーサを基板上の任意の位置に配置してなる液晶表示装置の製造用スペーサ分散液であって、上記スペーサ分散液を構成するスペーサ粒子が、無機系微粒子もしくは有機系微粒子の表面に、親水性官能基及び／又は炭素数3～22のアルキル基を有するビニル系単量体をラジカル重合してなるビニル系熱可塑性樹脂がグラフト重合により結合してなり、且つ、水及び／又は親水性有機溶剤からなり、20℃における表面張力が25～45 mN/mである媒体中に単粒子状に分散していることを特徴とする液晶表示装置の製造用スペーサ分散液。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000002174]

1. 変更年月日 1990年 8月29日

[変更理由] 新規登録

住 所 大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号
氏 名 積水化学工業株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☒ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.